

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>H01M 8/10, C25B 11/20</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/23919</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>3. Juli 1997 (03.07.97)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP96/05792</b>		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, CZ, JP, KR, MX, PL, RU, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: <b>20. December 1996 (20.12.96)</b>		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(30) Prioritätsdaten: <b>195 48 421.5 22. December 1995 (22.12.95) DE</b>			
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i> ): <b>HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).</b>			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): <b>BÖNSEL, Harald [DE/DE]; Hofgasse 4A, D-65529 Waldems (DE). CLAUSS, Joachim [DE/DE]; Johannesallee 41, D-65929 Frankfurt am Main (DE). DECKERS, Gregor [DE/DE]; Johannesallee 41, D- 65929 Frankfurt am Main (DE). FRANK, Georg [DE/DE]; Stäudach 164, D-72074 Tübingen (DE). SCHNELLER, Arnold [DE/DE]; Berliner Strasse 37, D-64409 Messel (DE). WITTELER, Helmut [DE/DE]; Johannesallee 12, D-65929 Frankfurt am Main (DE). RÖMMLER, Mike [DE/DE]; Dunckerstraße 21, D-10437 Berlin (DE). HEINE, Michael [DE/DE]; Gartenstrasse 7, D-86695 Allmannshofen (DE).</b>			
(54) Title: PROCESS FOR CONTINUOUS PRODUCTION OF MEMBRANE-ELECTRODE COMPOSITES			
(54) Bezeichnung: KONTINUIERLICHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MENBRAN-ELEKTRODEN-VERBUNDEN (MEA)			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a process for the production of laminates which contain at least one centrally arranged ion-conductive membrane electroconductively bonded at least by way of a substantial part of the two opposing, flat sides thereof to at least one catalytically active substance and to at least one flat, gas-permeable, electron-conducting contacting material. At least two of the said components of the laminates have been bonded by lamination. The process is characterised in that there is continuous bonding of the ion-conductive membrane, the catalytically active substance and the electron-conducting contacting material. The ion-conductive membrane and at least the electron-conducting contacting material are brought together and are precisely positioned by transporting and feed means, and both components are laminated and bonded to each other by being pressed together. The extent of fluctuation of the impedances of the laminates produced by the said method is ± 10 %. The laminates are particularly suitable for use in fuel cells or electrolyzers.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Verfahren zur Herstellung von Laminaten, die mindestens eine mittig angeordnete, ionenleitfähige Membran enthalten, die mindestens über einen maßgeblichen Teil ihrer beiden, sich gegenüberliegenden Flachseiten mit mindestens einer katalytisch wirkenden Substanz und mit mindestens einem flächigen, gasdurchlässigen, elektronenleitenden Kontaktierungsmaterial elektrisch leitend verbunden ist, und bei denen die Verbindung von mindestens zwei der genannten Komponenten durch Laminieren bewirkt worden ist. Das Verfahren kennzeichnet sich dadurch, daß das Verbinden der ionenleitfähigen Membran, der katalytisch wirkenden Substanz und des elektronenleitenden Kontaktierungsmaterials kontinuierlich durchgeführt wird. Die ionenleitfähige Membran wird mittels Transport- und Zuführleinrichtungen mit mindestens dem elektronenleitenden Kontaktierungsmaterial positionsgenau zusammengeführt und beide Komponenten durch Zusammendrücke miteinander laminiert und verbunden. Die Schwankungsbreite der Wechselstromwiderstände der mit dem erfundungsgemäßen Verfahren hergestellten Lamine liegt bei ± 10 %. Die Lamine eignen sich insbesondere für den Einsatz in Brennstoffzellen oder Elektrolyseuren.</p>			

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereiniges Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kaasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

**Beschreibung****KONTINUIERLICHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MEMBRAN-ELEKTRODEN-VERBUNDEN (MEA)**

Brennstoffzellen sind elektrochemische Systeme, die chemische Energie in elektrische Energie umwandeln können. So wandelt eine Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle diese Gase unter Freisetzung von elektrischer Energie in Wasser um.

Brennstoffzellen bestehen aus einer Anordnung mehrerer, durch bipolare Platten getrennter Membranelektrodeneinheiten, einem sogenannten Stack, wobei die Membranelektrodeneinheiten (MEA) wiederum aus zwei katalytisch aktiven Elektroden zur elektrochemischen Umsetzung der chemischen Substanzen sowie einem ionenleitenden Elekrolyten zwischen den Elektroden zum Ladungstransport aufgebaut sind. Die Bipolarplatten dienen der Trennung der Gasräume und der elektrischen Verknüpfung der Einzelzellen. Modernere Brennstoffzellenkonstruktionen, die bei tiefen Temperaturen arbeiten, enthalten keine Flüssigelektrolyte, sondern leitfähige polymere Ionenaustauschermembranen (polymere Festelektrolyte).

Die derzeit erfolgversprechendsten Herstellungsverfahren für Membranelektrodeneinheiten sind ein Tränk- und ein Casting-Verfahren, an die sich jeweils ein Heißverpressen der Komponenten anschließt.

Beim Tränkverfahren streicht man einen gelösten Festelektrolyten auf die Elektrodenoberfläche auf oder sprüht ihn als Emulsion mittels eines Druckgases auf; er vermag wenige Mikrometer in das Poresystem einzudringen. Anschließend verpresst man die präparierten Elektroden unter Erwärmung, bis die Elektrodenmembran mit ihnen verschmilzt. Ein solches Verfahren zur Herstellung von Membranelektrodeneinheiten wird z.B. in US-A-5 211984 beschrieben, wo eine Kationenaustauschermembran mit einer Kationenaustauscherlösung, in der ein Platinka-

talisator suspendiert ist, beschichtet wird. Dieses Verfahren ist auch unter der Bezeichnung "Ink-Verfahren" bekannt.

Beim Casting vermengt man den gelösten Festelektrolyten mit dem Katalysatormaterial und gegebenenfalls einem Hydrophobierungsmittel, z.B. Polytetrafluorethylen (PTFE), zu einer Paste. Diese wird entweder zunächst auf einen Träger aufgebracht oder aber direkt auf die Membran gestrichen und dann mit ihr heißverpreßt, um die Kontaktwiderstände an den Übergängen zwischen Membran und den in der Paste oder auf der Elektrode befindlichen Festelektrolytschichten zu minimieren.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Elektrodenmembran-Verbunden aus einem einen Kernbereich bildenden Ionenaustauschermaterial und beidseitig daran kontaktierten Elektroden für Brennstoffzellen wird in DE-C-42 41 150 beschrieben. Das Ionenaustauschermaterial wird hierbei aus in Lösemittel löslichen, zumindest einen in ionen dissoziierbaren Rest aufweisenden Homo- oder Copolymeren gebildet.

Alle Präparationsverfahren für Gasdiffusionselektroden mit Polymermembranen erfordern eine Vielzahl meist manueller und schwer automatisierbarer Arbeitsgänge. Was für Versuche im Labormaßstab tragbar ist, führt bei der industriellen Fertigung oft, vor allem wegen der hohen Kosten, zu unüberwindbaren Hindernissen.

Obwohl Brennstoffzellen bereits in der Raumfahrtindustrie Anwendung finden, ist z.B. ein allgemeiner kommerzieller Einsatz in der Automobilindustrie in nächster Zeit nicht in Sicht, da die Herstellungskosten insbesondere für Membranelektrodeneinheiten und den daraus resultierenden Brennstoffzellen einige Größenordnungen über den Kosten für konventionelle Verbrennungsmotoren liegen. Auch für den Einsatz in der dezentralen Energieversorgung sind die heute verfügbaren Brennstoffzellen, z.B. im Vergleich mit Öl- und Gasheizungen oder Dieselaggregaten

ten zu teuer.

Für die Anwendung im Auto bilden die Brennstoffzellen in Verbindung mit einem Elektroantrieb hingegen ein neues Antriebskonzept mit einigen Vorteilen. So kommt es bei einer Brennstoffzelle, die z.B. mit Wasserstoff und Sauerstoff betrieben wird, zu keiner Schadstoffemission am Fahrzeug und auch die Emission über die gesamte Energieumwandlungskette ist geringer als bei anderen Fahrzeugantriebssystemen. Ferner ist der Gesamtwirkungsgrad bezogen auf die Primärenergie deutlich höher. Der Einsatz von Brennstoffzellen in der Automobilindustrie würde einen merklichen Beitrag leisten, verkehrbedingte Schadstoffemissionen und den Verbrauch an Energieressourcen zu verringern.

Es besteht daher die Aufgabe ein Verfahren zur Herstellung von Laminaten, insbesondere von Membranelektrodeneinheiten, die für den Einsatz in Brennstoffzellen geeignet sind, bereitzustellen, das deren Fertigung in einer Weise erlaubt, daß die Herstellungskosten und die Leistung den Anforderungen der Anwender genügen.

Die vorliegende Erfindung löst diese Aufgabe durch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Laminaten, d.h. Verbunde erhältlich durch Verbinden von mindestens zwei Komponenten, insbesondere von Membranelektrodeneinheiten, die mindestens eine mittig angeordnete, ionenleitfähige Membran enthalten, die mindestens über einen maßgeblichen Teil (> 50%) ihrer beiden sich gegenüberliegenden Flachseiten mit mindestens einer katalytisch wirkenden Substanz und mit mindestens einem flächigen, gasdurchlässigen, elektronenleitenden Kontaktierungsmaterial verbunden ist, und bei denen die Verbindung von mindestens zwei der genannten Komponenten durch Laminieren bewirkt worden ist. Das Verfahren kennzeichnet sich dadurch, daß das Verbinden der ionenleitfähigen Membran, der katalytisch wirkenden Substanz und des elektronenleitenden Kontaktierungsmaterials kontinuierlich durchgeführt wird.

Mittels Transport- und Zuführeinrichtung wird die ionenleitfähige Membran kontinuierlich mit mindestens dem elektronenleitenden Kontaktierungsmaterial, wobei die Membran und/oder das Kontaktierungsmaterial mit einem Katalysator beschichtet sind, positionsgenau zusammengeführt und mindestens diese beiden Komponenten auf einer Walzenanordnung durch Zusammendrücken miteinander laminiert und verbunden (Abb. 1).

Als elektronenleitende Kontaktierungsmaterialien kommen z.B. alle Kohlenstoff-Faserflächengebilde in Frage, die über eine elektrische Leitfähigkeit, vorzugsweise über eine elektrische Leitfähigkeit  $> 0,01 \Omega\text{m}$ , verfügen und eine Porosität innerhalb ihrer Struktur aufweisen, die einen ausreichenden Gasdiffusionsprozeß zuläßt.

Neben Materialverbunden, die Kohlenstoff in der leitfähigen Modifikation enthalten, können aber auch Metalle, insbesondere Edelstahl, Nickel und Titan, bevorzugt als Pulver, Granulat, Papiere, Fasern, Filze, Vliese, Gewebe, Sinterplatten oder Kombinationen der selben, insbesondere Netzflächengebilde aus Metall oder Metalloxiden ausreichender Leitfähigkeit zum Einsatz kommen.

Insbesondere bevorzugt werden hierbei Gebilde, die abhängig von dem verwendeten Metall oder Metalloid eine Dicke im Bereich von 0,01 bis 1 mm, vorzugsweise von 0,025 bis 0,25 mm und eine Maschenweite im Bereich von 0,001 bis 5 mm, bevorzugt 0,003 bis 0,5 mm, aufweisen. Bei Kohlenstoffgebilden sind Dicken im Bereich von 0,05 bis 5mm bevorzugt, insbesondere von 0,1 bis 2mm. Das Flächengewicht der Kohlenstoffgebilde liegt hierbei im Bereich von 5 bis 500 g/m<sup>2</sup>, insbesondere im Bereich von 20 bis 150 g/m<sup>2</sup>, die Porosität im Bereich von 10 bis 90%, vorzugsweise 50 bis 80%.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden graphitierte Kohlenstofffaserflächengebilde eingesetzt. Insbesondere werden folgende Kontaktierungsmaterialien verwendet:

Kohlenstoff-Faser-Papiere (z.B. <sup>R</sup>SIGRATHERM PE 204, PE 704, PE 715), Kohlenstoff-Faser- Gewebe (z.B. <sup>R</sup>SIGRATEX SPG 8505 und KDL 8023, KDL 8048), Kohlenstoff-Faser-Filze (z.B. <sup>R</sup>SIGRATHERM KFA 5 und GFA 5), Kohlenstoff-Faser-Vliese (z.B. <sup>R</sup>SIGRATEX SPC 7011 und SPC 7010 oder TGP-H-120 (Toray)) sowie Kohlenstoff-Faserverbundstrukturen (z.B. <sup>R</sup>SIGRABOND 1001 und 1501 und 3001).

In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung können die Fasern und Kontaktpunkte der Fasern zur Erhöhung der Leitfähigkeit des Kohlenstofffaserflächengebildes zusätzlich mit einer Schicht aus Kohlenstoff überzogen werden.

Eine Variante zur Herstellung eines solchen Faserflächengebildes besteht im Einsatz von Polyacrylnitrilgeweben und -vliesen, die über einen speziellen Direkt-oxidationsprozess direkt in die carbonisierte /graphitierte Form übergeführt worden sind , so daß der kostenaufwendige Umweg über den Herstellungsprozess von Einzelfilamenten und der anschliessenden Weiterverarbeitung zu Faserflächengebildern umgangen werden kann (Deutsche Patentanmeldung P 195 17 911.0).

Als Materialien für die ionenleitfähige Membran sind allgemein Materialien von besonderem Interesse, die in einem Teil ihrer Struktur Eigenschaften des festen und in einem anderen solche des flüssigen Zustandes aufweisen, somit sehr formstabil sind aber auch Protonen sehr gut leiten. Dafür in Frage kommende Polymere sind solche, die einen in Ionen dissoziierbaren Rest aufweisen. Vorzugsweise werden kationenleitfähige Membranen verwendet. Die Ionenleitfähigkeit für Protonen beträgt vorzugsweise 0,5 bis 200 mS/cm, insbesondere 5 bis 50 mS/cm. Die Membr dicke liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 µm bis 10 mm, insbesondere von 3 µm bis 1mm. Weiterhin muß bei der Verarbeitung der Polymere zur Membran gewährleistet sein, daß diese gasdicht ist.

Als Basismaterialien für die ionenleitfähige Membran kommen Homo- und Copolymeren oder Gemische hiervon zum Einsatz, die mit geeigneten Flüssigkeiten als

viskose Lösungen oder Dispersionen erhalten werden können und sich zu Membranen verarbeiten lassen. Wenn Gemische eingesetzt werden, so muß mindestens eine Komponente der Mischung ionenleitfähig sein, während andere Komponenten der Mischung durchaus Isolatoren für die Ionenleitfähigkeit sein können, die auf der anderen Seite aber der Membran beispielsweise bestimmte mechanische Eigenschaften oder Hydrophobie verleihen.

Insbesondere kommen Polymere in Frage, die eine gute mechanische Stabilität, eine hohe Temperaturbeständigkeit und eine ausreichende Chemikalienresistenz für die Verwendung als Membranmaterial in elektrochemischen Zellen aufweisen.

Erfindungsgemäß verwendbare Polymere werden beispielsweise in DE-C-42 41 150, US-A-4 927 909, US-A-5 264 542, DE-A- 42 19 077, EP-A- 0 574 791, DE-A-42 42 692; DE-A-19 50 027 und DE-A-19 50 026 und in DE-A-19 52 7435 beschrieben. Auf diese Schriften wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

Bevorzugt werden als ionenleitfähige Materialien für die erfindungsgemäß einsetzbare Membran Polymere mit dissoziierbaren Gruppen verwendet. Die dissoziierbaren Gruppen können entweder kovalent gebundene funktionelle Gruppen sein (z.B.  $-SO_3M$ ,  $-PO_3MM'$ ,  $COOM$  u.a. ( $M, M' = H, NH_4$ , Metalle)) oder Säuren die als Quellungsmittel im Polymer vorliegen (z.B.  $H_3PO_4$  oder  $H_2SO_4$ ).

Bevorzugt sind Polyarylene mit kovalent gebundenen, dissoziierbaren Gruppen, fluorierte Polymere mit kovalent gebundenen, dissoziierbaren Gruppen oder basische, säuregequollene Polymere mit Arylringen. Besonders bevorzugte Polyarylene weisen als Hauptkette ein Polyaryletherketon, ein Polyarylethersulfon, ein Polyarylsulfon, ein Polyarylsulfid, ein Polyphenylen, ein Polyarylamin oder ein Polyarylester auf. Ebenfalls besonders bevorzugt sind Polybenzimidazole (PBI), die dissoziierbare saure Gruppen enthalten (z.B. PBI gequollen mit  $H_3PO_4$ ). Ebenfalls geeignet sind Mischungen, die mindestens eines der oben genannten Polymere enthalten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können auch vollständig fluorierte Polymere, d.h. solche in denen an Stelle von C-H-Bindungen C-F-Bindungen enthalten sind, enthalten sein. Diese sind gegen Oxidation und Reduktion sehr stabil und teilweise mit Polytetrafluorethylen verwandt. Insbesondere bevorzugt ist es, wenn solche fluorierten Polymere zusätzlich zu den wasserabweisenden (hydrophoben) Fluorgruppen noch wasseranziehende (hydrophile) Sulfonsäure-Gruppen ( $\text{SO}_3\text{H}$ ) enthalten. Diese Eigenschaften treffen beispielsweise auf die unter der Marke <sup>R</sup>Nafion bekannten Polymere zu.

Derartige Polymere sind in ihrem gequollenen Zustand (durch die Wasseraufnahme bedingt) einerseits durch ihr hydrophobes, feststoffartiges Gerüst verhältnismäßig formstabil und andererseits in ihren hydrophilen, flüssigkeitsähnlichen Bereichen sehr gut protonenleitend.

Katalysatoren, die zur Herstellung von Membranelektrodeneinheiten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden können, sind allgemein alle elektrochemischen Katalysatoren, die Redoxreaktionen  $2 \text{ H}_2/4 \text{ H}^+$  und  $\text{O}_2/2 \text{ O}^{2-}$  katalysieren. Diesen Substanzen liegen meistens Elemente der 8. Nebengruppe des Periodensystems zugrunde, wobei zusätzlich auch Substanzen enthalten sein können, denen Elemente aus anderen Gruppen des Periodensystems zugrunde liegen. Ferner Anwendung finden solche Metalle oder deren Verbindungen, die bei niedrigen Temperaturen die Umsetzung von Methanol und Wasser zu Kohlendioxid und Wasserstoff katalysieren. Insbesondere finden Metalle, Oxide, Legierungen oder Mischoxide dieser Elemente Verwendung als Katalysatoren.

Das als Elektrode dienende gasdurchlässige, elektrisch leitfähige Gebilde kann durch Beschichtung mit dem Katalysator in die wirksame Form übergeführt werden, die den elektrischen Kontakt gewährleistet.

Allgemein kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sowohl die ionenleitfähige Membran als auch das elektronenleitende Kontaktierungsmaterial oder beide mit dem Katalysator beschichtet werden.

Die Katalysatorkonzentration auf der ionenleitfähigen Membran bzw. auf dem Kontaktmaterial liegt üblicherweise im Bereich von 0,001 bis 4,0 mg/cm<sup>2</sup>, wobei die Obergrenze der Katalysatorkonzentration durch den Katalysatorpreis und die Untergrenze durch die katalytische Aktivität bedingt sind.

Die Aufbringung und Anbindung des Katalysators erfolgt nach den bekannten Verfahren.

So ist es z.B. möglich das Kontaktierungsmaterial mit einer Katalysatorsuspension, enthaltend den Katalysator und eine Lösung des Kationenaustauscherpolymers, zu beschichten. Als Kationenaustauscherpolymere kommen allgemein alle oben genannten ionenleitfähigen Polymere in Frage.

Vorzugsweise werden Metalle oder Legierungen von Metallen ausgewählt aus der 1., 2. und 8. Nebengruppe des Periodischen Systems sowie Sn, Re, Ti, W und Mo als katalytisch aktive Materialien eingesetzt, insbesondere Pt, Ir, Cu, Ag, Au, Ru, Ni, Zn, Rh, Sn, Re, Ti, W und Mo. Weitere Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Katalysatoren sind Platin-, Gold-, Rhodium-, Iridium- und Rutheniumkatalysatoren aufgebracht auf Trägermaterialien, z.B. RXC-72 und RXC-72R der Firma E-TEK.

Der Katalysator kann über eine chemische Reaktion auf dem zu beschichtenden Material abgeschieden werden(DE-A-4 437 492.5). So ist es z.B. möglich die Membran und/oder das Kontaktierungsmaterial mit Hexachloroplatinsäure zu imprägnieren und unter Anwendung eines Reduktionsmittels, z.B. Hydrazin oder Wasserstoff, elementares Platin abzuscheiden (JP 80/38934). Platin kann aus einer wässrigen Lösung, die vorzugsweise  $(Pt(NH_3)Cl_2)$  enthält, aufgebracht werden (US-A-5 284 571).

Weitere Möglichkeiten zur Katalysatoranbindung sind beispielsweise das Sputtern, das CVD-Verfahren (Chemical Vapor Deposition), die kalte Plasmaabscheidung, das Physical Vapor Deposition (PVD) Verfahren, das Elektronenstrahlverdampfen

sowie die elektrochemische Abscheidung auf dem zu beschichtenden Material. Darüber hinaus kann eine Edelmetall-Aktivierung über Ionenaustausch an oxidativ modifizierten Rußen und anschließender Reduktion erfolgen.

Als besonders zweckmäßig hat sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren die Beschichtung des Faserflächengebildes mit einer Katalysator-Suspension erwiesen, die bereits den Katalysator als solches, z.B. metallisches Platin, enthält. Insbesondere im Hinblick auf eine gleichmäßige Verteilung der Katalysatorkomponente und die spätere Anbindung der Elektrodenstruktur an die Kationenaustauschermembran ergeben sich erhebliche Vorteile.

Zum Beispiel eignet sich zum Aufbringen der aktiv wirksamen Katalysator-Suspension eine Rakelanordnung in Kombination mit einer Heißwalze (Abb. 1) bzw. eine Auftragsvorrichtung wie sie von der kontinuierlichen Prepregfertigung bekannt ist.

Das so imprägnierte Fasergebilde, die sogenannte Gasdiffusionselektrode kann anschließend aufgewickelt bzw. direkt dem kontinuierlichen Membranelektroden-einheit (MEA)-Fertigungsprozeß in Bandform zugeführt werden (Abb.2).

Sowohl die Oberflächenbeschaffenheit des ionenleitfähigen Materials als auch die Fixierung der Katalysator-Suspension kann durch ein vorgeschaltetes Tauchbad beeinflußt werden. Durch die Auswahl geeigneter Haftvermittler und Binder sowie Füllstoffe kann einmal das offene Porenvolumen des Faserflächengebildes und die Anbindung an die Phasengrenzfläche und zum anderen die Klebekraft für die Anbindung der Katalysator-Suspension eingestellt werden (Abb. 1 und Abb. 2). Bei diesem Vorgang findet zweckmäßigerweise eine Anordnung aus einem Vakuumbandfilter mit nachgeschalteter regelbarer Trockenstrecke Anwendung.

Die aufgebrachte Katalysator-Suspension kann anschließend in ihrer Konsistenz/Trocknungsgrad so eingestellt werden, daß eine sich anschließende Laminierung

optimal durchgeführt werden kann.

Sollte die Gasdiffusionselektrode vor ihrer Weiterverarbeitung erst aufgerollt werden, so kann durch die Wahl eines geeigneten Trennpapiers, das mit aufgewickelt wird, eine Verklebung der Elektrode mit sich selbst verhindert werden.

Das elektronenleitende Kontaktierungsmaterial wird nun mit der ionenleitfähigen Membran kontinuierlich und positionsgenau zusammengeführt und die ionenleitfähige Membran auf mindestens einer ihrer Flachseiten auf einer Walzenanordnung mit dem Kontaktierungsmaterial laminiert und verbunden.

In einer erfindungsgemäßen Variante kann das Kontaktierungsmaterial, wenn es auf die beiden Flachseiten der ionenleitfähigen Membran laminiert wird, für jede Seite der Membran einen unterschiedlichen Katalysator enthalten.

Ferner können als Ausgangsmaterialien neben der ionenleitfähigen Membran zwei, gegebenenfalls aus unterschiedlichen Materialien bestehende Kontaktierungsmaterialien verwendet werden.

In einer alternativen Ausführungsform kann das elektronenleitende Kontaktierungsmaterial zunächst jeweils einseitig mit der ionenleitfähigen Membran kontinuierlich beschichtet und laminiert werden, wobei dann diese beiden beschichteten Halbkomponenten (Halbmembranelektrodeneinheiten) nach einem Benetzen bzw. Anlösen der ionenleitenden Oberfläche durch Zusammenpressen zu einer Membranelektrodeneinheit zusammengefügt und laminiert werden. Auch bei dieser Variante können entweder Halbmembranelektrodeneinheiten bestehend aus Komponenten gleichen Materials, d.h. gleiches elektronenleitendes Kontaktierungsmaterial und ionenleitfähige Membran bestehend aus dem gleichen Polymer, oder Halbmembranelektrodeneinheiten unterschiedlichen Aufbaus, d.h. unterschiedliche ionenleitfähige Membran und/oder unterschiedliches Kontaktierungsmaterial und/oder unterschiedlicher Katalysator, verwendet werden.

Um die Haftung zwischen der Membran und dem Kontaktierungsmaterial zu verbessern, kann die Membran vor dem Laminierprozeß gegebenenfalls entweder durch Quellen in einem Nichtlösemittel, z.B. Wasser, Aceton, Methanol oder einem anderen aliphatischen Alkohol, oder durch Quellung in Mischungen aus einem Lösemittel, vorzugsweise einem überwiegend polar-aprotischen Lösemittel, z.B. N-Methylpyrrolidon(NMP), Dimethylsulfoxid (DMSO), Dimethylformamid,  $\gamma$ -Butyrolacton oder protische Lösemittel wie z.B. Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder einem Nicht-Lösemittel zumindest teilweise plastifiziert werden.

Ferner können zur Verbesserung der Haftung und zum Verbinden der Komponenten das Kontaktierungsmaterial oder mindestens eine Flachseite der Membran oder beide Komponenten durch ein Lösemittel oder durch eine Polymerlösung angelöst, benetzt oder angequollen werden und die Komponenten dann, d.h. eine oder beide Flachseiten der ionenleitfähigen Membran und mindestens ein elektronenleitendes Kontaktierungsmaterial, durch Zusammenpressen zusammengefügt und durch Laminieren verbunden werden.

Die Beschichtung der Komponenten kann entweder mit reinem Lösemittel oder mit einer Polymerlösung erfolgen, wobei die Polymerkonzentration 0 bis 100 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.% betragen kann. Polymere, die für die Herstellung der Beschichtungslösungen in Frage kommen sind die vorstehend genannten ionenleitfähigen Polymere. Vorzugsweise wird zur Beschichtung eine Polymerlösung des die ionenleitfähige Membran bildenden Polymers verwendet.

Die Beschichtung wird insbesondere in einer Schichtdicke von 1 bis 200  $\mu\text{m}$ , insbesondere 5 bis 100  $\mu\text{m}$  aufgetragen.

Hierbei kann entweder das Kontaktierungsmaterial oder mindestens eine der Flachseiten der ionenleitfähigen Membran mit einer katalytisch wirkenden Substanz beschichtet sein. In einer weiteren erfindungsgemäßen Variante kann der Katalysator in dem die Haftung vermittelnden Beschichtungsmaterial, d.h. in dem Lösemittel bzw. in der aufzubringend n Polymerlösung, enthalten sein.

Die Beschichtung oder sogenannte Konditionierung der ionenleitfähigen Membran erfolgt, sofern es sich um eine einseitige Aufbringung von Lösemittel oder Polymerlösung handelt, über eine Schlitzdüse. Als Schlitzdüsen eignen sich erfindungsgemäß Düsen die eine Breite im Bereich von 0,1 bis 5m und eine Schlitzweite im Bereich von 10 bis 1000 $\mu$ m aufweisen.

Die Membran wird zur Beschichtung entweder in horizontaler Richtung (über oder unter der Düse) oder in vertikaler Richtung (aufsteigend oder absteigend) an der Schlitzdüse vorbeigeführt.

Bei einer beidseitigen Konditionierung der Membran kann die Aufbringung des Lösemittels oder der Polymerlösung entsprechend über eine Durchführung der Membran mittels zweier Schlitzdüsen oder durch Konditionierung der Membran in einem Tauchbad enthaltend die zu beschichtende Lösung erfolgen.

Alternativ kann die Membran beschichtet werden, indem sie an einer Rakel vorbeigeführt wird. Die Breite der Rakel liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 5m bei einer Schlitzweite im Bereich von 5 bis 500  $\mu$ m. Die Bandgeschwindigkeit liegt hierbei insbesondere zwischen 0,5 mm/s bis 10 m/s, vorzugsweise 5 mm/s bis 1 m/s.

Zur Laminierung werden die einzelnen Komponenten, d.h. mindestens ein elektronenleitendes Kontaktierungsmaterial und mindestens eine ionenleitfähige Membran, mittels Zuführ- und Positionierzvorrichtungen zusammengeführt und zwischen Walzenpaaren oder einer Presse miteinander laminiert. Vorzugsweise werden das Kontaktierungsmaterial und/oder die ionenleitfähige Membran als flächige Gebilde zusammengeführt und bei einer Temperatur im Bereich von 5 bis 300°C, insbesondere 25 bis 200°C, und einem geeigneten Anpreßdruck, vorzugsweise im Bereich von  $10^7$  bis  $10^{12}$  Pa, insbesondere  $10^8$  bis  $10^{10}$  Pa, laminiert. Dabei ist zu beachten, daß der Anpreßdruck bei der Verwendung von Walzen oft stark von der Walzenform und -größe abhängig ist.

Durch diesen Laminierprozeß wird die Elektrodenstruktur direkt in die oberste angelöste oder angeschmolzene Schicht der ionenleitenden Membran eingepreßt.

Die Herstellung eines Elektrodenmembran-Verbundes aus zwei Halbmembran-elektroden-Einheiten erfolgt entsprechend durch Anlösen der ionenleitfähigen Membran einer oder beider Halbmembranelektroden-Einheiten mit einem Lösemittel oder einer Polymerlösung, Positionierung und Zuführung der beiden Einheiten zu den Walzenpaaren und Laminieren derselben zu einer Ganzmembranelektroden-Einheit.

Der Durchmesser der erfindungsgemäß verwendeten Walzenpaare liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 2m.

In einer besonderen Ausführungsform kann die ionenleitfähige Membran mit einem Kontaktierungsmaterial, welches bereits in dem späteren Verwendungszweck angepaßte gebrauchsfertige Einheiten geschnitten ist, z.B. als Kohlenstoff-Vlies-Stücke vorliegt, die in ihrer Form und Größe den in einer Brennstoffzelle verwendeten Kohlenstoff-Vliesen entsprechen, laminiert werden. Erfindungsgemäß können die Einheiten so abgerollt werden, daß der Abstand zwischen den Einheiten der doppelten Breite des in einer Brennstoffzelle erforderlichen unbeschichteten Membranrandes, vorzugsweise 0,1 bis 100 mm, insbesondere 1 bis 50 mm, entspricht.

Der Vorteil dieser erfindungsgemäßen Verfahrensvariante liegt vor allem in einer Ersparnis von Verfahrensschritten bei der darauffolgenden Weiterverarbeitung der erhaltenen Membranelektroden-Einheiten zu Brennstoffzellen.

Die nach dem erfindungsgemäßen kontinuierlichen Verfahren erhaltenen Laminate aus elektronenleitendem Kontaktierungsmaterial, Katalysator und ionenleitfähiger Membran werden in einer der Laminierung nachgeschalteten und mit dieser gekoppelten kontinuierlichen Stufe von noch anhaftenden überflüssigen Bestandteilen befreit.

Eine Möglichkeit zu einer solchen Konditionierung besteht beispielsweise darin, daß das Laminat in Bandform durch eine auf 10 bis 250°C, insbesondere 20 bis 200 °C, beheizte Trockenstrecke, beispielsweise einen Umluftofen geführt wird. Auf diese Weise werden noch anhaftende Lösemittelreste oder Wasser verdunstet. In einer besonderen Ausführungsform kann in der Trockenstrecke längs zur Bewegungs-

richtung in Temperaturgradient vorliegen.

Eine weitere Möglichkeit zur Entfernung der flüchtigen Bestandteile besteht in der Trocknung des Laminats mit Hilfe von Infrarotstrahlen, insbesondere in Kombination mit einem nachgeschalteten Umlufttrockner.

In einer weiteren Verfahrensvariante kann die Entfernung der überflüssigen, noch anhaftenden Bestandteile in einem nachgeschalteten Waschschritt erfolgen. So können z.B. noch anhaftende Lösemittel bzw. Nicht-Lösemittel oder Polymerbestandteile durch eine Flüssigkeit extrahiert werden, die die membranbildenden Polymere nicht löst. Verwendung finden hier beispielsweise Wasser/NMP-Mischungen sowie Mischungen aus NMP und niederen aliphatischen Alkoholen. Der NMP-Anteil liegt hierbei vorzugsweise unter 25%. Insbesondere erfolgt die Extraktion bei dieser Variante durch Besprühen des Laminates mit der Flüssigkeit oder durch Durchleiten des Laminatbandes mit Hilfe von Umlenkrollen durch ein entsprechendes Tauchbad. Nach Abtropfen des Extraktes wird das Laminat einem anschließenden Trocknungsprozeß unterworfen. Das Trocknen des Laminates kann wie vorstehend beschrieben durchgeführt werden.

Um das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Laminat bereits in eine für den Einbau in eine Brennstoffzelle geeignete Form zu bringen, kann als weiterer Verfahrensschritt der Stufe der Konditionierung eine sogenannte Konfektionierung nachgeschaltet sein.

Hierbei kann das als Band vorliegende Laminat mit Hilfe von entsprechenden Schneid- oder Stanzmaschinen in regelmäßigen, den weiteren Verwendungszweck angepaßten, entsprechenden Abständen zerteilt werden. Sofern bei der Herstellung des Laminates bereits als Kontaktierungsmaterial Kohlenstoffvlies-Stücke verwendet wurden, so wird das Laminatband in den nicht-beschichteten Bereichen zugeschnitten, so daß die so erhaltenen Laminatstücke nur im mittleren Bereich, nicht aber am Rand beschichtet sind.

Weiterhin ist es möglich in einem nachgeschalteten, gekoppelten Schritt selbst-härtende Dichtungsmaterialien auf die äußere, nicht beschichtete oder auf die beschichtete Randzone des Laminates aufzutragen, so daß das Kontaktierungsmaterial nicht mehr gasdurchlässig ist (US-A-5 264 299). Insbesondere kommen hier als Dichtungsmaterialien härtbare Siliconharze zur Anwendung, welche in flüssiger Form aufgetragen werden und selbst aushärten.. Das so aufgetragene Dichtungsmaterial dient beim nachfolgenden Einbau des Laminates oder der Membranelektrodeneinheit in eine Brennstoffzelle zur seitlichen Abdichtung der Zelle und zur Verhinderung des Austretens von Fluiden und des Ausströmens von Brenn- oder Oxidationsgasen.

Durch die Ermittlung der Wechselstromwiderstände kann eine Aussage über die Reproduzierbarkeit der Herstellung der Lamine getroffen werden. Bei Laminaten aus einer Serie korreliert der Widerstand auch mit der Leistung, nicht jedoch zwischen verschiedenen Laminaten. Lamine, die mit den bekannten diskontinuierlichen Verfahren hergestellt werden weisen Wechselstromwiderstände, die zwischen  $10 \text{ m}\Omega$  und  $10 \Omega$  schwanken auf. Die so erhaltenen Produkte enthalten oft Verwerfungen, Lufteinschlüsse oder ähnliche Fehlstellen.

Das erfindungsgemäße kontinuierliche Verfahren führt dagegen zu einer einheitlichen Anbindung der Elektrodenstruktur an die ionenleitfähige Membran und regelmäßig zu Laminaten mit einer Schwankungsbreite von  $\pm 10\%$ , insbesondere  $\pm 5\%$  (gemessen im betriebsbereiten Zustand). Die Widerstände, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Membran-Elektroden-Einheiten liegen üblicherweise im Bereich von 0,02 bis  $0,6 \Omega$ , insbesondere im Bereich von 0,04 bis  $0,45 \Omega$ .

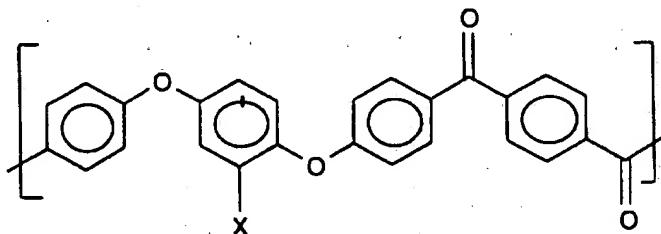
Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können Lamine, insbesondere Membranelektrodeneinheiten und/oder Elektrodenmembran-Verbunde in einfacher, wirtschaftlicher und gut reproduzierbaren Weise hergestellt werden. Sie eignen sich daher und aufgrund ihrer niedrigen Wechselstromwiderstände insbesondere für den Einbau in Brennstoffzellen sowie Elektrolyseuren.

Die Erfindung wird nachstehend anhand der Ausführungsbeispiele und der anhängenden Figuren näher erläutert.

### Beispiele

#### Beispiel 1

Membranmaterial (Abb. 3, 1): Sulfonierte Polyaryletherketon gemäß Formel (1), hergestellt gemäß EP 0 574 791, Ionenaustauscheräquivalent 1.4 mmol/g, Dicke 100µm, Rollenform, Breite 400 mm.



X = -SO<sub>3</sub>H, -H

(1)

#### Beschichtungsmaterial (Abb. 3, 3) : Mischung bestehend aus

- 15 g sulfonierte Polymer, das mit dem Membranmaterial identisch ist,
- 15 g Platin-Katalysator (30% Pt/Vulcan XC-72, Fa. E-TEK, Inc. Natick, USA),
- 70 g N-Methylpyrrolidon.

Kohlenstoff-Gewebe (Abb. 3, 4): VP 676, Fa. SGL Carbon GmbH, Wiesbaden, Deutschland.

Die Membran (1) wird mit einer Geschwindigkeit von 5 mm/s zwischen zwei Schlitzdüsen (2) (Breite der Düse 370 mm, Schlitzbreite 500 µm) durchgeführt; dabei wird auf beiden Seiten der Membran eine Beschichtung (3) von 100 µm Dicke aufgebracht.

Hinter den Schlitzdüsen wird über zwei Walzen (5) (Breit 450 mm, Durchmesser 200 mm) beidseitig Kohlenstoff-Gewebe (4) eingeschossen, so daß ein Laminat entsteht. Die obere Walze übt auf das darunter laufende Laminat eine Kraft von 1000 N aus. Das als Band vorliegende Laminat wird durch einen Zweikammer-Ofen (6) (Länge 3 m) geführt, in dem das NMP aus dem Beschichtungsmaterial (3) entfernt wird. Die erste Kammer (Länge 1 m) ist auf 120°C temperiert, die zweite Kammer (Länge 2 m) auf 80°C. Hinter dem Ofen wird das Laminat mit einer kontinuierlich arbeitenden Schlagschere (7) in Stücke (8) zerteilt; die Breite der Stücke ist durch die Breite des Laminatbandes gegeben, die Länge der Stücke beträgt 500 mm. Das so erhaltene Laminat kann als Membran/Elektroden-Einheit in eine Membran-Brennstoffzelle eingebaut werden und liefert dort im Wasserstoff/Sauerstoff-Betrieb (jeweils 2 bar und 80°C) eine maximale elektrische Leistung von 3.1 kW/m<sup>2</sup>.

## Beispiel 2

Variante zu Beispiel 1. Nach dem Aufwalzen des Kohlenstoff-Gewebes (Abb.3) wird an der mit A gekennzeichneten Stelle das Laminat über eine Umlenkrolle (Durchmesser 1 m) in die in Abb. 4 skizzierte Apparatur eingeführt. Über zwei Düsenköpfe (9) wird beidseitig Wasser (25 ml/s) auf die Membran aufgesprüht, mit dem NMP aus der Beschichtung extrahiert wird. 0.5 m unterhalb der Düsenköpfe befinden sich zu beiden Seiten des Laminatbandes Ablauftröge (10) für das aufgesprühte Wasser. Über eine Umlenkrolle wird das Laminat anschließend in den Ofen (6) (beide Kammern 80°C; hinter dem Ofen befinden sich zusätzlich je zwei handelsübliche 150 W-IR-Lampen 100 mm über und unter dem Laminat) geführt und wie in Beispiel 1 weiter behandelt. Das so erhaltene Laminat kann als Membran/Elektroden-Einheit in eine Membran-Brennstoffzelle eingebaut werden und liefert dort im Wasserstoff/Sauerstoff-Betrieb (jeweils 2 bar, 80°C) eine maximale elektrische Leistung von 3.8 kW/m<sup>2</sup>.

### Beispiel 3

Für die folgende Ausführung wird ein Laminat aus einem handelsüblichen Kohlenstoff-Vlies (TGP-H-120, Fa. Toray, Tokio, Japan), das durch Sputtern mit 40 g/m<sup>2</sup> Platin beschichtet ist, und einem handelsüblichen Polyethylennetz verwendet. Das Kohlenstoff-Vlies wird in einzelnen Stücken (11) (80 mm x 120 mm) auf das Netz (12) aufgepreßt, so daß die in Abb.5 skizzierte Aufteilung zustande kommt, in der die Kohlenstoff-Vlies Stücke durch Zwischenräume voneinander getrennt sind. Die mit Platin besputterte Seite ist von der mit dem Polyethylen-Netz laminierten Seite abgewandt.

Das Laminat wird anstelle des Kohlenstoff-Gewebes in Beispiel 2 verwendet. Im Gegensatz zu Beispiel 2 enthält die Beschichtungslösung jedoch keinen Katalysator. Das Laminat wird über die Kohlenstoff-Vlies-Seite mit der Membran kontaktiert. Das resultierende Laminat besteht aus einer Membran (13), die beidseitig mit isolierten Kohlenstoff-Gewebe-Stücken (14) versehen ist (Abb.6). Mit einer Kombination aus kontinuierlich arbeitenden Scheren (handelsübliche Perforationswerkzeuge) wird dieses Laminat entlang der Linien (15) geschnitten. Es entstehen Laminatstücke (Abb. 7), deren Rand (16) nur aus einer freistehenden Membran besteht und die innerhalb des Randes mit Katalysator-haltigem Kohlenstoff-Gewebe (17) beschichtet sind. Diese Stücke sind besonders als Membran/Elektroden-Einheiten zur Stapelung in Membran-Brennstoffzellen geeignet, weil der freistehende und glatte Rand sich — ggf. unter Verwendung von konventionellen, elastischen Dichtungen — gasdicht verschließen läßt. Das Laminat wird als Membran/Elektroden-Einheit in eine Membran-Brennstoffzelle eingebaut und liefert dort im Wasserstoff/Sauerstoff-Betrieb (jeweils 2 bar, 80°C) eine maximale elektrische Leistung von 2.9 kW/m<sup>2</sup>.

### Beispiel 4

Ein nach Beispiel 1 gewonnenes Laminat wird in einem technisch üblichen, kontinuierlich verlaufenden Tiefdruckverfahren mit einer Silicongummi-Lösung (Sylgard™,

DOW) bedruckt. Die Druckanlage ist direkt hinter dem Ofen integriert und erzeugt auf dem Laminat eine Raster (Abb. 8) aus gummierten Bereichen (18), in denen das Kohlenstoff-Gewebe vollständig mit Silicongummi getränkt ist. Mit einer Kombination aus kontinuierlich arbeitenden Scheren (handelsübliche Perforationswerkzeuge) wird dieses Laminat entlang der Linien (19) geschnitten. Auf diese Weise werden Membran/Elektroden-Einheiten mit integrierter, lateraler Gasabdichtung (18) erhalten (Abb. 9).

### Beispiel 5

Vergleichsexperiment zu Beispiel 1. Membranmaterial, Beschichtungsmaterial, Kohlenstoff-Gewebe und Mengenverhältnisse wie Beispiel 1.

Verfahren: Membranmaterial 19 ( $200 \times 200 \text{ mm}^2$ ), Beschichtungsmaterial (20) ( $180 \times 180 \text{ mm}^2$ , mit Kastenrakel aufgetragen) und Kohlenstoff-Gewebe (21) ( $180 \times 180 \text{ mm}^2$ ) werden miteinander wie in Abb. 10 gezeigt verpreßt ( $p = 10^9 \text{ Pa}$ ,  $t = 30 \text{ min}$ ,  $T = 80^\circ\text{C}$ ).

#### Ermittlung des Wechselstromwiderstandes von Laminaten:

Zur Messung wird das Laminat zwischen die beiden Hälften eines Stahlblocks mit einer zylindrischen Ausfrässung deren Durchmesser 40mm beträgt, gespannt. Diese Ausfrässung ist mit Stahlvliesen ausgelegt. Das oberste Stahlvlies ragt 0.2 mm aus der Frässung heraus. Die Maschenweite des Vlieses beträgt 0,5 mm.

Die Elektroden ragen 5mm über den Rand des Stahlvlieses hinaus. In diesem Fall werden die Verhältnisse der Test-Brennstoffzelle nachgebildet und um die Verhältnisse der Test-Brennstoffzelle anzugeleichen die MEA im betriebsbereiten Zustand eingebaut.

Nachdem das Laminat zwischen die Hälften des Stahlblocks eingespannt wurde, werden diese mittels Schrauben mit M12 Gewinde zusammengepreßt. Zur gleichmäßigen Belastung werden zwischen Stahlblock und Muttern Unterlegscheiben als Federn zwischengelegt.

Bevor man die Muttern anzieht, wird zur Messung des Wechselstromwiderstandes

eine Rechteckspannung von 1 kHz an das Laminat angelegt. Die Meßspannung (als  $V_{SS}$ ) liegt im Bereich kleiner 12 Volt. Zur Messung wird ein Voltcraft LCR Meßgerät Typ 4090 eingesetzt.

Die Muttern werden nun über Kreuz langsam angezogen bis sich keine merkliche Veränderung des Wechselstromwiderstandes mehr ergibt.

Der endgültige Widerstand wird nach einer Angleichphase von 3 min abgelesen.

Die Abweichung der Wechselstromwiderstände der erfindungsgemäß hergestellten Lamine liegt im Bereich von < 10%, insbesondere < 5%.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung von Laminaten, die mindestens eine mittig angeordnete, ionenleitfähige Membran enthalten, die mindestens über einen maßgeblichen Teil ihrer beiden, sich gegenüberliegenden Flachseiten mit mindestens einer katalytisch wirkenden Substanz und mit mindestens einem flächigen, gasdurchlässigen, elektronenleitenden Kontaktierungsmaterial elektrisch leitend verbunden ist, und bei denen die Verbindung von mindestens zwei der genannten Komponenten durch Laminieren bewirkt worden ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Verbinden der ionenleitfähigen Membran, der katalytisch wirkenden Substanz und des elektronenleitenden Kontaktierungsmaterials kontinuierlich durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die ionenleitfähige Membran mittels Transport- und Zuführeinrichtungen mit mindestens dem elektronenleitenden Kontaktierungsmaterial positionsgenau zusammengeführt wird und mindestens beide Komponenten durch Zusammendrücken miteinander laminiert und verbunden werden.
3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Laminieren mittels einem Druck ausübender Walzen ausgeführt wird.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die ionenleitfähige Membran und /oder das Kontaktierungsmaterial in Bandform zugeführt und verarbeitet wird.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das elektronenleitende Kontaktierungsmaterial und/oder mindestens eine der Flachseiten der ionenleitfähigen Membran mit einer katalytisch wirkenden Substanz beschichtet sind.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als ionenleitfähige Membran eine kationenleitfähige Membran verwendet wird.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als ionenleitfähige Membran eine Membran verwendet wird, die ein Polymer aus der Gruppe der Polyaryletherketone, Polyarylensulfide, Polyaryethersulfone, Poly-(1,4-phenylen), Polybenzimidazole oder aus der Gruppe der sulfonierten Polyaramide oder ein vollständig fluoriertes Polymer enthält.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator ein Platin-, Gold-, Rhodium-, Iridium oder Rutheniumkatalysator verwendet wird.
9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als elektronenleitendes Kontaktierungsmaterial ein Kohlenstofffaserflächengebilde aus der Gruppe Kohlenstoffpapier, Kohlenstoffvlies, Kohlenstoffgewebe, Kohlenstofffilz oder Kohlenstoff-Faserverbundstrukturen oder Metalle verwendet werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Kontaktierungsmaterial ein graphitiertes Kohlenstofffaserflächengebilde verwendet wird.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Kontaktierungsmaterial ein Kohlenstofffaserflächengebilde verwendet wird, dessen Fasern und Kontaktpunkte der Fasern zusätzlich mit einer Schicht aus Kohlenstoff überzogen sind.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die ionenleitfähige Membran auf mindestens einer ihrer Flächen

seiten mit einem elektronenleitenden Kontaktierungsmaterial laminiert wird.

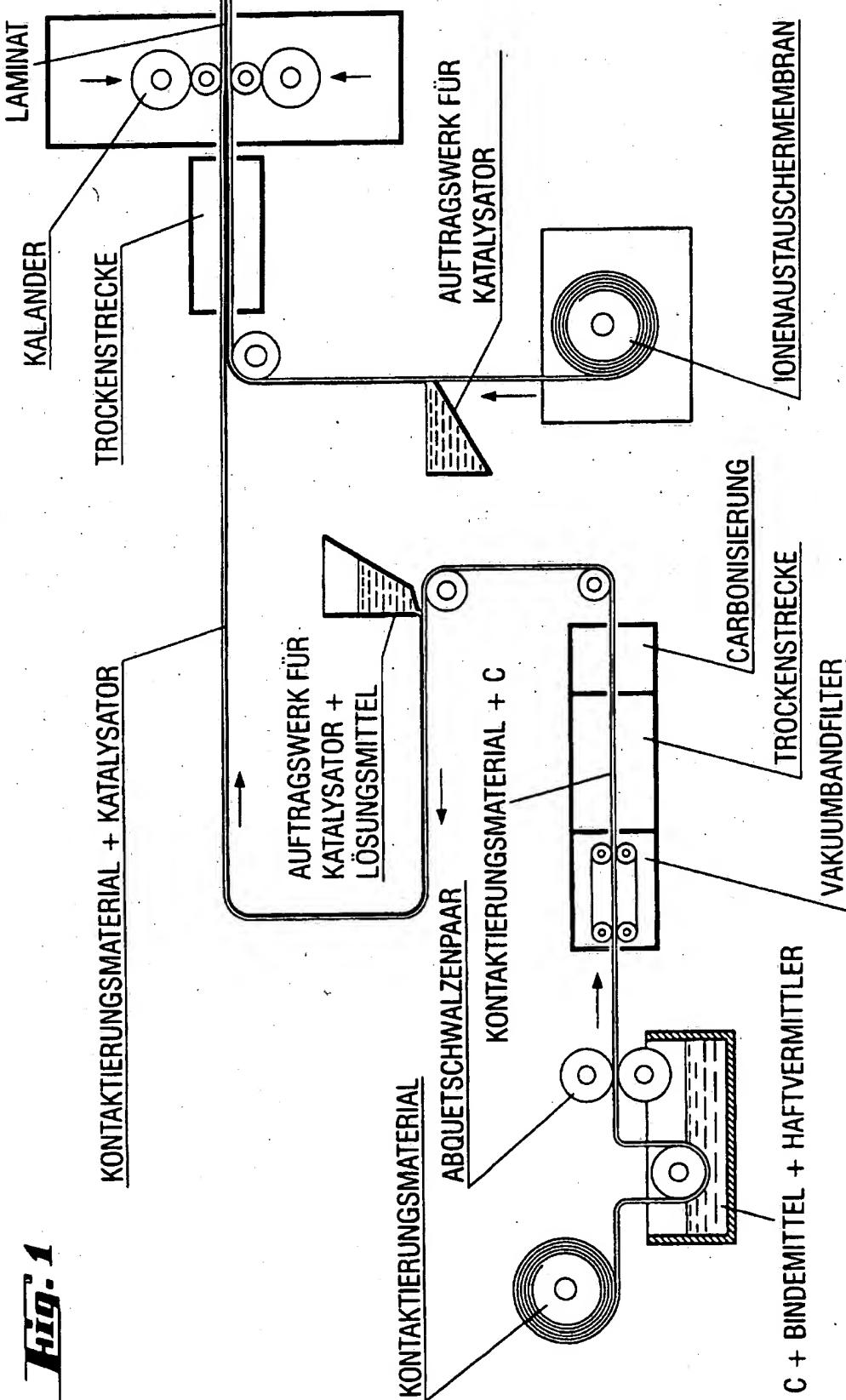
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die ionenleitfähige Membran auf jeder ihrer Flachseiten mit einem unterschiedlichen Kontaktierungsmaterial verbunden wird.
14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die ionenleitfähige Membran auf ihren beiden Flachseiten mit einem elektronenleitenden, einen Katalysator tragenden Kontaktierungsmaterial laminiert wird, wobei das Kontaktierungsmaterial für die eine Seite der Membran einen anderen Katalysator trägt als das Kontaktierungsmaterial für die andere Seite der Membran.
15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranelektrodeneinheit hergestellt wird, indem zwei aus je einer ionenleitfähigen Membran und einem elektronenleitenden Kontaktierungsmaterial bestehende Lamine durch Laminieren an den ionenleitenden Oberflächen verbunden werden.
16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß zum Verbinden der Komponenten das elektronenleitende Kontaktierungsmaterial oder mindestens eine Flachseite der Membran oder beide Komponenten mit einem Lösemittel oder einer Polymerlösung kontinuierlich beschichtet werden.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in dem die Haftung vermittelnden Beschichtungsmaterial enthalten ist.
18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 16 und 17, dadurch gekennzeichnet, daß zur Beschichtung eine Polymerlösung verwendet wird, die das ionenleitfähige Polymer, das die Membran bildet, enthält.

19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß die zu laminierenden Komponenten mittels Zuführ- und Positionsvorrichtungen in der vorgesehenen Weise zusammengeführt und bei einer Temperatur im Bereich von 5 bis 300°C laminiert werden.
20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die zu laminierenden Komponenten mittels Zuführ- und Positionsvorrichtungen in der vorgesehenen Weise zusammengeführt und bei einem Druck im Bereich von  $10^7$  bis  $10^{12}$  Pa laminiert werden.
21. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltenen Laminate in einem der Laminierung nachgeschalteten und mit dieser gekoppelten kontinuierlichen Stufe von noch anhaften den, überflüssigen Bestandteilen befreit werden.
22. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß das Laminat durch eine beheizte Trockenstrecke mit einer Temperatur im Bereich von 10 bis 250°C geführt wird.
23. Verfahren nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die überflüssigen Bestandteile in einem nachgeschalteten Waschschritt entfernt werden und das Laminat danach getrocknet wird.
24. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß in einem der Laminierung nachgeschalteten, kontinuierlichen Stufe auf die äußeren Randzonen des Laminates, entlang derer bei späterer Verwendung eine Abdichtung gegen Fluide und Gase erforderlich ist, Dichtungsmaterialien aufgetragen werden.
25. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß das Laminat in einem der Laminierung nachgeschalteten Prozeß

in entsprechenden Abständen, die dem weit ren Verwendungszweck angepaßt sind, zerteilt wird.

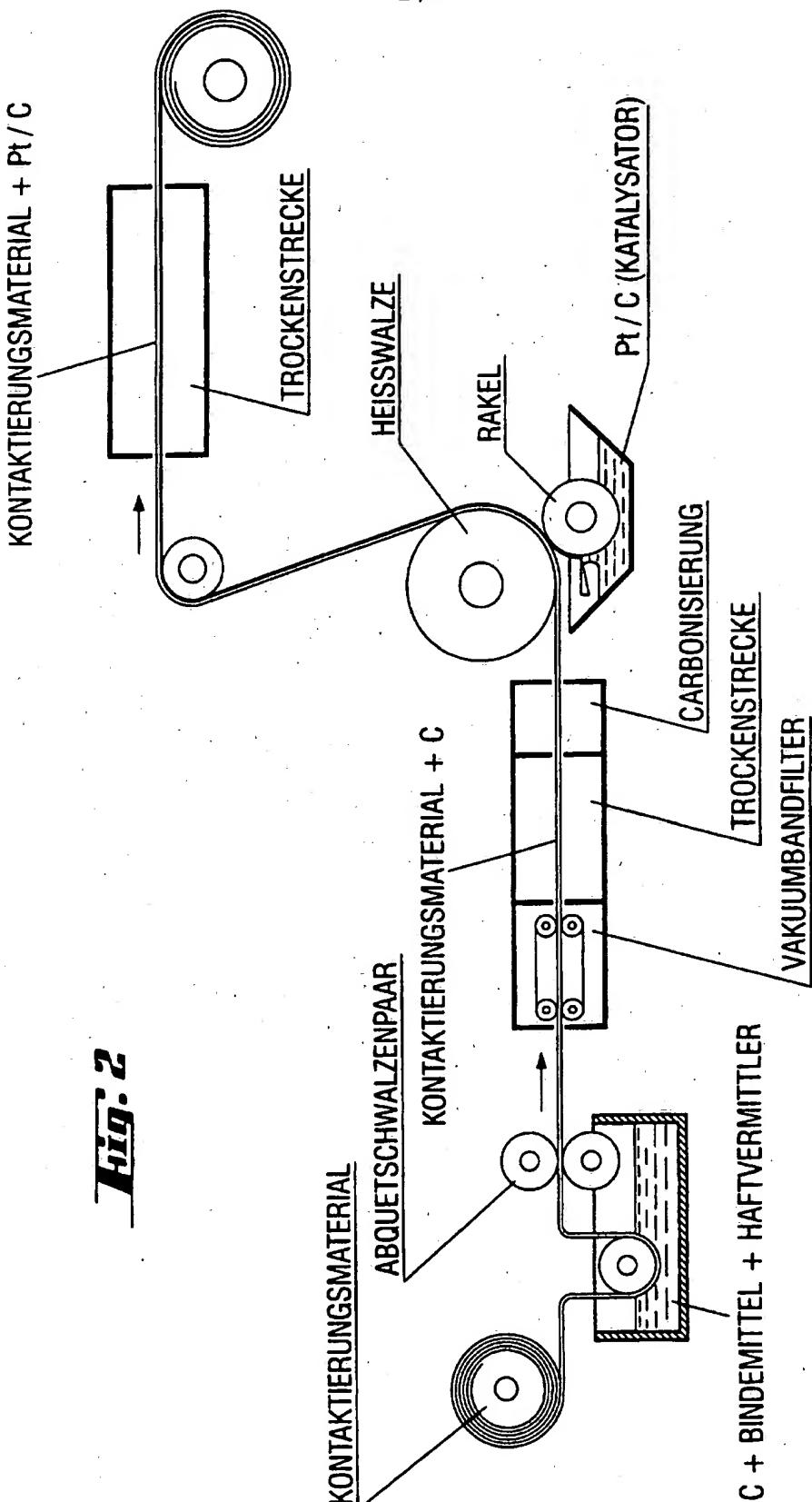
26. Laminate hergestellt nach einem Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 25.
27. Laminat nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Membran-elekrodeneinheit ist.
28. Laminate hergestellt nach einem Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Schwankungsbreite der Wechselstromwiderstände der Laminate bei  $\pm 10\%$  liegt.
29. Verwendung der nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 28 hergestellten Laminate in Brennstoffzellen oder Elektrolyseuren.

1 / 5

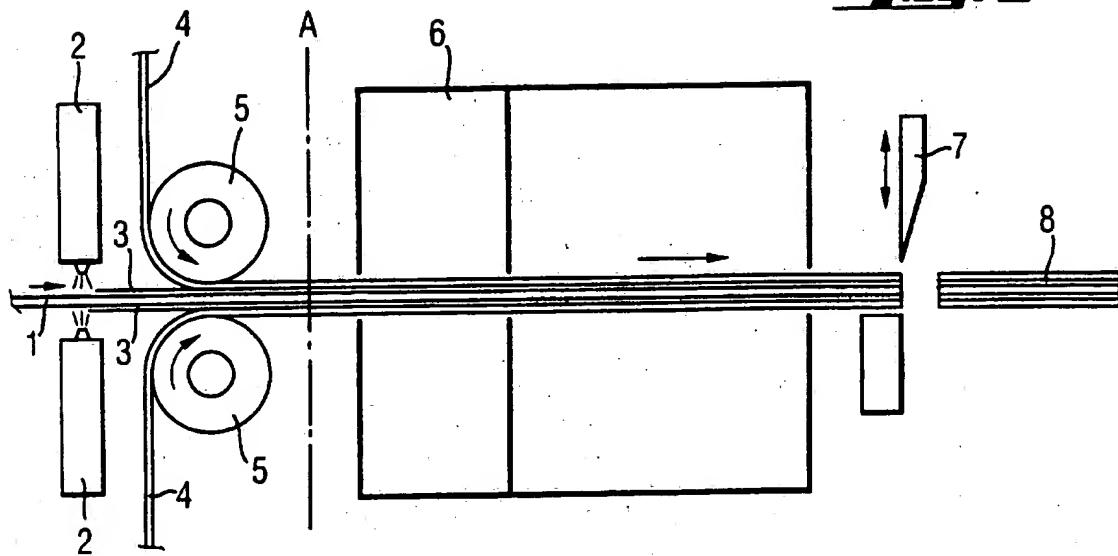
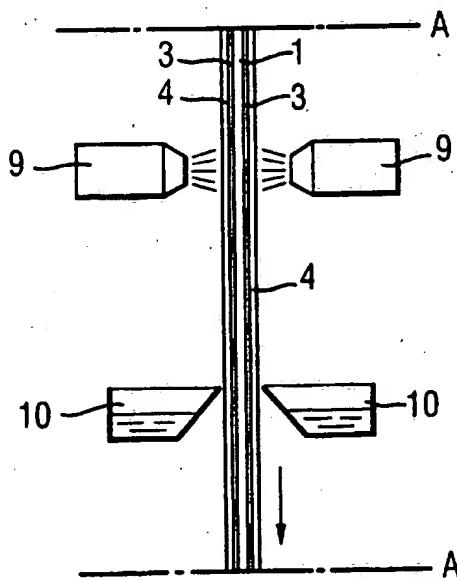


ERSATZBLATT (REGEL 26)

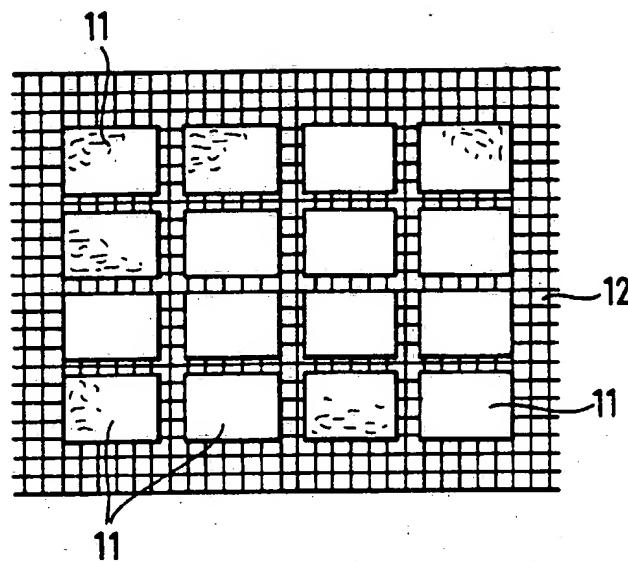
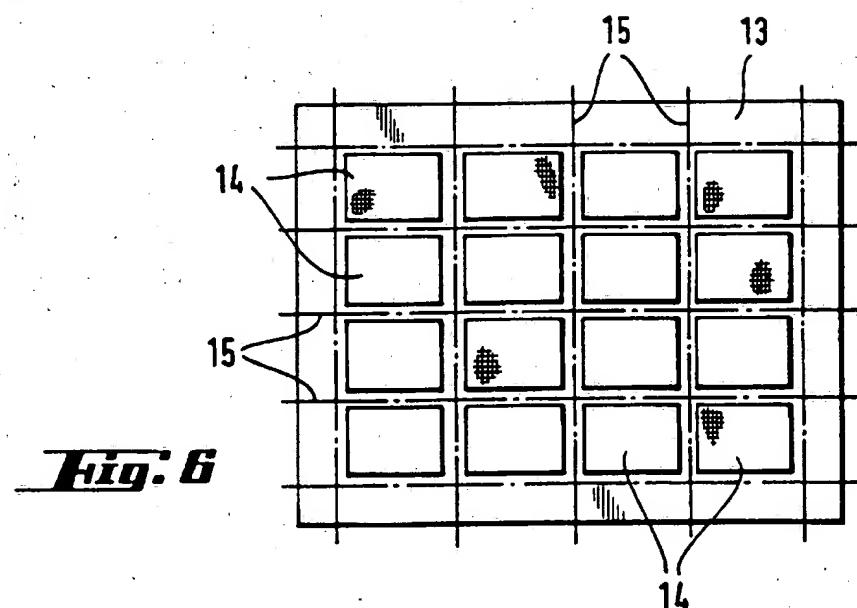
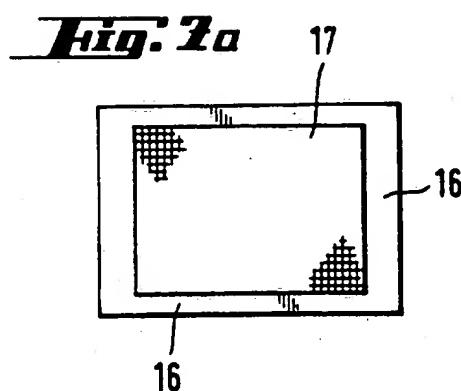
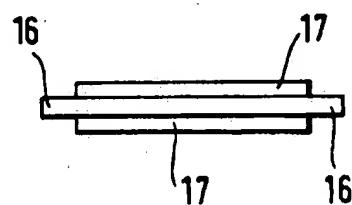
2 / 5



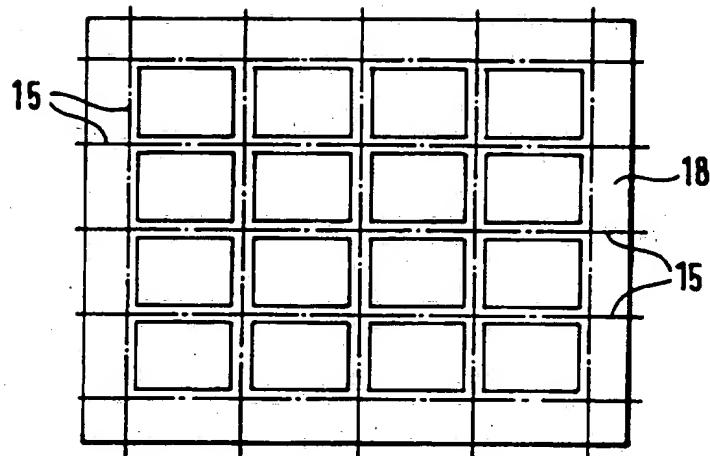
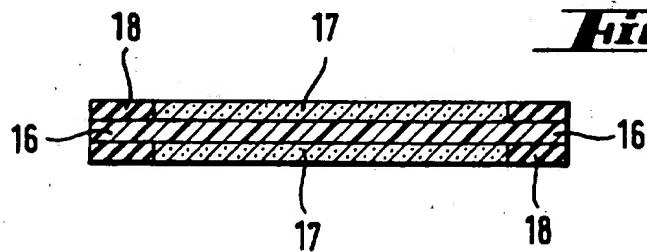
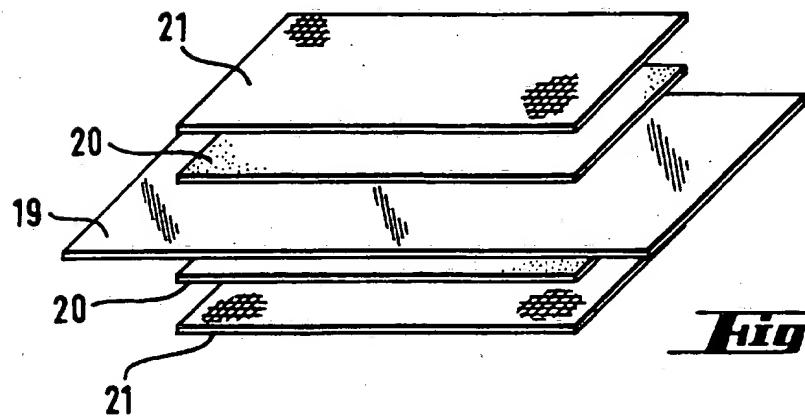
3/5

***Fig. 3******Fig. 4***

4/5

***Fig. 5******Fig. 6******Fig. 7a******Fig. 7b***

5/5

**Fig. 8****Fig. 9****Fig. 10**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/05792

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 H01M8/10 C25B11/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 IPC 6 H01M C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 826 554 A (MCINTYRE JOHN M ET AL) 2 May 1989 see the whole document ---	26-29
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 263 (E-1550), 19 May 1994 & JP 06 044984 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 18 February 1994, A see abstract ---	1-25 26-29
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 586 (E-1627), 9 November 1994 & JP 06 223836 A (AQUEOUS RES:KK), 12 August 1994, A see abstract ---	1-25 26-29
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*&\* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

7 April 1997

Date of mailing of the international search report

23.05.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engl, H

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 96/05792
---

## C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 42 41 150 C (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 1 June 1994 cited in the application	26-29
A	see page 2, line 1-5 see page 3, line 5-23 see claims 1-19 ---	1-25
X	US 5 211 984 A (WILSON MAHLON S) 18 May 1993 cited in the application	26-29
A	see figure 1 see column 7, line 9-54 ---	1-25
A	US 4 569 730 A (KILLER ERIC) 11 February 1986 see the whole document	1-29
A	EP 0 574 791 A (HOECHST AG) 22 December 1993 see the whole document -----	1-29

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/05792

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4826554 A	02-05-89	AU 569830 B AU 6632986 A CA 1315239 A CA 1323556 A EP 0226911 A JP 7116630 B JP 62196389 A	18-02-88 11-06-87 30-03-93 26-10-93 01-07-87 13-12-95 29-08-87
DE 4241150 C	01-06-94	WO 9414203 A EP 0672305 A JP 8504293 T	23-06-94 20-09-95 07-05-96
US 5211984 A	18-05-93	US 5234777 A CA 2080913 A EP 0600888 A WO 9215121 A	10-08-93 20-08-92 15-06-94 03-09-92
US 4569730 A	11-02-86	CH 663221 A EP 0151954 A	30-11-87 21-08-85
EP 0574791 A	22-12-93	CA 2098238 A JP 6093114 A US 5438082 A US 5561202 A	14-12-93 05-04-94 01-08-95 01-10-96

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05792

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 H01M8/10 C25B11/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 H01M C25B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 826 554 A (MCINTYRE JOHN M ET AL) 2.Mai 1989	26-29
A	siehe das ganze Dokument ---	1-25
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 263 (E-1550), 19.Mai 1994 & JP 06 044984 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 18.Februar 1994,	26-29
A	siehe Zusammenfassung ---	1-25
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 586 (E-1627), 9.November 1994 & JP 06 223836 A (AQUEOUS RES:KK), 12.August 1994,	26-29
A	siehe Zusammenfassung ---	1-25
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1	Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  7.April 1997	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  23.05.97
---	---	---

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engl, H

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05792

## C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 42 41 150 C (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 1.Juni 1994 in der Anmeldung erwähnt	26-29
A	siehe Seite 2, Zeile 1-5 siehe Seite 3, Zeile 5-23 siehe Ansprüche 1-19 ---	1-25
X	US 5 211 984 A (WILSON MAHLON S) 18.Mai 1993 in der Anmeldung erwähnt	26-29
A	siehe Abbildung 1 siehe Spalte 7, Zeile 9-54 ---	1-25
A	US 4 569 730 A (KILLER ERIC) 11.Februar 1986 siehe das ganze Dokument ---	1-29
A	EP 0 574 791 A (HOECHST AG) 22.Dezember 1993 siehe das ganze Dokument -----	1-29

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/05792

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4826554 A	02-05-89	AU 569830 B AU 6632986 A CA 1315239 A CA 1323556 A EP 0226911 A JP 7116630 B JP 62196389 A	18-02-88 11-06-87 30-03-93 26-10-93 01-07-87 13-12-95 29-08-87
DE 4241150 C	01-06-94	WO 9414203 A EP 0672305 A JP 8504293 T	23-06-94 20-09-95 07-05-96
US 5211984 A	18-05-93	US 5234777 A CA 2080913 A EP 0600888 A WO 9215121 A	10-08-93 20-08-92 15-06-94 03-09-92
US 4569730 A	11-02-86	CH 663221 A EP 0151954 A	30-11-87 21-08-85
EP 0574791 A	22-12-93	CA 2098238 A JP 6093114 A US 5438082 A US 5561202 A	14-12-93 05-04-94 01-08-95 01-10-96